

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 63274743 A

(43) Date of publication of application: 11.11.1988

(51) Int. Cl. C22C 38/44

C22C 19/05, C22C 30/00, C22C 38/00

(21) Application number: 62104663

(22) Date of filing: 30.04.1987

(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP

(72) Inventor: DENPO KOZO

MIYASAKA AKIHIRO

OGAWA HIROYUKI

SAKAMOTO TOSHIHARU

SATO EIJI

(54) AUSTENITIC ALLOY HAVING HIGH
CRACKING RESISTANCE UNDER HYDROGEN
SULFIDE-CONTAINING ENVIRONMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide high cracking resistance under an H_2S -containing environment and also to combine superior stress corrosion resistance with coercive corrosion resistance, by specifying respective contents of Cr, Ni, Mo, etc., in an alloy and also specifying the relationships among the contents of respective components.

CONSTITUTION: An austenitic alloy has a composition consisting of, by weight, $\leq 0.03\%$ C, $0.02W1.0\%$ Si, $0.02W1.0\%$ Mn, $20W28\%$ Cr, $24W60\%$ Ni, $4W<7\%$ Mo, $\leq 0.1\%$ La, $\leq 0.1\%$ Al, $\leq 0.03\%$ Ca, $\leq 0.01\%$ O, $\leq 0.03\%$ P, $\leq 0.01\%$ S, other inevitable impurities, and the balance Fe. Further, the contents of

respective components are regulated so that they satisfy the relationships represented by inequalities I, II, III, and IV. If necessary, one or more kinds among $\leq 2\%$ Cu, $\leq 0.15\%$ Sn, and $\leq 0.15\%$ Sb are incorporated to the above composition. This alloy is subjected to cold working. This alloy shows superior property as a steel-tube material for oil and natural gas development drilling under a severe environment.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

$$75 \leq Cr + 2Al + 1.5 Mo \leq 152 \quad I$$

$$Al + 12 \geq 1.5 (Cr + Mo) \quad II$$

$$(Al + Ca) / (S + O) \geq 5 \quad III$$

$$1 \leq La / [(S + O) - 0.05(Al + Ca)] \leq 20 \quad IV$$

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-274743

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月11日

C 22 C 38/44
19/05
30/00

E-6813-4K

6735-4K ※審査請求 未請求 発明の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 硫化水素の存在する環境で高い割れ抵抗を有するオーステナイト合金

⑯ 特 願 昭62-104663

⑰ 出 願 昭62(1987)4月30日

⑱ 発 明 者 伝 宝 幸 三 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

⑲ 発 明 者 宮 坂 明 博 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

⑳ 発 明 者 小 川 洋 之 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

㉑ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 矢 蒼 知之 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

硫化水素の存在する環境で高い割れ抵抗を有するオーステナイト合金

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で

C: 0.03% 以下

Si: 0.02% 以上、1.0% 以下

Mn: 0.02% 以上、1.0% 以下

Cr: 20% 以上、28% 以下

Ni: 24% 以上、60% 以下

Mo: 4% 以上、7% 未満

La: 0.1% 以下

Al: 0.1% 以下

Ca: 0.03% 以下

O: 0.01% 以下

P: 0.03% 以下

S: 0.01% 以下

その他不可避免不純物と残部鉄よりなり、かつ、下

記各式の条件を満足することを特徴とする冷間加

工され硫化水素の存在する環境で高い割れ抵抗を有するオーステナイト合金。

$$75 \leq Cr + 2Ni + 1.5Mo \leq 152$$

$$Ni + 12 \geq 1.5(Cr + Mo)$$

$$(Al + Ca) / (S + O) \geq 5$$

$$1 \leq La / [(S + O) - 0.05(Al + Ca)] \leq 20$$

(2) 重量%で

C: 0.03% 以下

Si: 0.02% 以上、1.0% 以下

Mn: 0.02% 以上、1.0% 以下

Cr: 20% 以上、28% 以下

Ni: 24% 以上、60% 以下

Mo: 4% 以上、7% 未満

Cu: 2% 以下

La: 0.1% 以下

Al: 0.1% 以下

Ca: 0.03% 以下

O: 0.01% 以下

P: 0.03% 以下

S: 0.01% 以下

その他不可避不純物と残部鉄よりなり、かつ、下記各式の条件を満足することを特徴とする冷間加工され硫化水素の存在する環境で高い割れ抵抗を有するオーステナイト合金。

$$75 \leq Cr + 2 Ni + 1.5 Mo \leq 152$$

$$Ni + 12 \geq 1.5 (Cr + Mo)$$

$$(Al + Ca) / (S + O) \geq 5$$

$$1 \leq La / [(S + O) - 0.05(Al + Ca)] \leq 20$$

(3) 重量%で

C: 0.03% 以下

Si: 0.02% 以上、1.0% 以下

Mn: 0.02% 以上、1.0% 以下

Cr: 20% 以上、28% 以下

Ni: 24% 以上、60% 以下

Mo: 4% 以上、7% 未満

La: 0.1% 以下

Al: 0.1% 以下

Ca: 0.03% 以下

O: 0.01% 以下

P: 0.03% 以下

Ca: 0.03% 以下

O: 0.01% 以下

P: 0.03% 以下

S: 0.01% 以下

Sn: 0.15% 以下、Sb: 0.15% 以下のうち1種または2種を含有し、その他不可避不純物と残部鉄よりなり、かつ、下記各式の条件を満足することを特徴とする冷間加工され硫化水素の存在する環境で高い割れ抵抗を有するオーステナイト合金。

$$75 \leq Cr + 2 Ni + 1.5 Mo \leq 152$$

$$Ni + 12 \geq 1.5 (Cr + Mo)$$

$$(Al + Ca) / (S + O) \geq 5$$

$$1 \leq La / [(S + O) - 0.05(Al + Ca)] \leq 20$$

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は石油、天然ガスを生産する際に使用される油井用管または、これらを搬送するために使用されるラインパイプ用のオーステナイト合金に係り、特に、 H_2S , CO_2 , Cl^- が存在する環境で、耐食性を有する合金に関する。

S: 0.01% 以下

Sn: 0.15% 以下、Sb: 0.15% 以下のうち1種または2種を含有し、その他不可避不純物と残部鉄よりなり、かつ、下記各式の条件を満足することを特徴とする冷間加工され硫化水素の存在する環境で高い割れ抵抗を有するオーステナイト合金。

$$75 \leq Cr + 2 Ni + 1.5 Mo \leq 152$$

$$Ni + 12 \geq 1.5 (Cr + Mo)$$

$$(Al + Ca) / (S + O) \geq 5$$

$$1 \leq La / [(S + O) - 0.05(Al + Ca)] \leq 20$$

(4) 重量%で

C: 0.03% 以下

Si: 0.02% 以上、1.0% 以下

Mn: 0.02% 以上、1.0% 以下

Cr: 20% 以上、28% 以下

Ni: 24% 以上、60% 以下

Mo: 4% 以上、7% 未満

Cu: 2% 以下

La: 0.1% 以下

Al: 0.1% 以下

(従来の技術)

石油、天然ガスを生産する環境が、 H_2S の増加、深井戸掘削による高温・高圧になるに伴って、使用される材料も高合金化が進行している。通常、 H_2S の存在する高温高圧の環境では、Niを含有した(例えば、25% 以上)、Ni-Cr-Mo-Fe合金が、高い耐食性を有することが知られている。

また、特開昭61-99656号公報、および特開昭61-99660号公報「ラインパイプ用高強度溶接鋼管」、特開昭58-1044号公報「耐応力腐食割れ性に優れた高強度油井管用合金」等には、 H_2S の存在する腐食性の強い環境で使用される合金について、開示されている。

特開昭61-99656号、および特開昭61-99660号公報の技術は、耐食性を付与しうるように、有効成分(Ni, Cr, Mo, W)の成分範囲を設定し、さらに、熱間加工性を改善するために、希土類元素、Y, Mg, CaおよびTiを添加した、高強度ラインパイプ用溶接鋼管に関するもので、その特徴とする

所は、高耐食性を保有する高合金鋼管の熱間加工性を希土類元素等を添加することによって保有せしめることにある。

また、特開昭58-1044号公報では、Cr, Mo, W, Ni, Mnの成分量を調整してH₂S環境で耐応力腐食割れ性を有する範囲に設定し、さらに、Cu, Coを添加して耐食性を高めたうえに、希土類元素、Y, Mg, Ca, Tiを添加して、熱間加工性を改善することを特徴とする合金を開示している。

(発明が解決しようとする問題点)

H₂Sの存在する油井・ガス井の環境条件は、使用される合金にとって、非常に苛酷である。例えば、H₂Sの存在そのものが、環境の腐食性を高めているだけでなく、H₂S, CO₂により環境の水素イオン濃度が高くなること、温度、ガス圧力が高いために、耐食性の低い低合金鋼では年間10数mmにも達する全面腐食が発生して使用に耐えられない。一方、既存の高合金を油井管として使用すること、例えば、ハステロイC-276はすべての環境で使用可能であろうが、油井管としてのコストが

高く実用性が低い。

本発明は、150℃以上200℃未満の温度範囲でH₂S, CO₂, Cl⁻の存在下で優れた耐応力腐食性と耐隙間腐食性の両方を備えたオーステナイト合金を提供することを目的としている。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、上記環境における耐全面腐食性を、基本成分であるCr, Ni, Moで形成し、使用に供される環境では、全面腐食の起らない条件(合金が不働態化する条件)を満すように、合金成分量を設定する。しかし、通常のH₂Sを含有する油井・ガス井環境は、塩素イオンを含有しているために、全面腐食をおこさない不働態の状態でも孔食、応力腐食割れ等の局部腐食を発生する。合金がH₂S環境で使用されるためには、局部腐食の中でも、応力腐食割れの発生を抑制することが必要である。

本発明者等は研究を行った結果、合金中に存在する介在物の形状を一定の大きさ以下にし、かつ、微小δ-フェライトの生成を抑制することに

より、耐応力腐食割れ性が格段に向上するとの知見を得た。このように、合金の耐応力腐食割れ性の性能を最大限に発揮できるように処理を行なった上で、与えられた環境で応力腐食割れを発生しない合金成分の範囲を設定した。さらに、上記の状態を前提として、Cu, Sn, Sbを添加することにより、耐隙間腐食性を向上せしめうるとの知見を得た。

しかして本発明の要旨とするところは重量%でC:0.03%以下、Si:0.02%~1.0%、Mn:0.02%~1.0%、Cr:20%~28%、Ni:24%~60%、Mo:4%~7%未満、La:0.1%以下、Al:0.1%以下、Ca:0.03%以下、O:0.01%以下、P:0.03%以下、S:0.01%以下であり、必要に応じてCu:2%以下および/またはSn:0.15%以下、Sb:0.15%以下のうち1種または2種を含有し、その他不可避不純物と残留鉄からなり、かつ、下記各式の条件を満足することを特徴とする冷間加工され硫化水素の存在する環境で高い割れ抵抗を有するオーステナイト合金にある。

$$75 \leq \text{Cr} + 2\text{Ni} + 1.5\text{Mo} \leq 152$$

$$\text{Ni} + 12 \geq 1.5 (\text{Cr} + \text{Mo})$$

$$(\text{Al} + \text{Ca}) / (\text{S} + \text{O}) \geq 5$$

$$1 \leq \text{La} / [(\text{S} + \text{O}) - 0.05(\text{Al} + \text{Ca})] \leq 20$$

以下に本発明について詳細に説明する。

(作用)

第1図に、温度200℃、pH3、H₂S分圧50気圧の5% NaCl溶液において、20%冷間加工を加えた25%Cr-40%Ni-5%Mo-Fe合金の応力腐食割れ発生におよぼす介在物形状の影響を示している。なお、第1図における介在物粒度は鑄造組織におけるものである。介在物形状は、後述する本発明の合金成分を含有する合金において、AlまたはCa等およびこれらの複合添加等により、(Al+Ca) ≥ 5(S+O)となるように一次的に脱酸処理を行なった後に、スラグに直接接触しない方法でLaを添加すると、第2図に示すように介在物形状が微細化する。なお、第2図に示した介在物粒は鑄造組織におけるものである。第1図及び第2図において、耐応力腐食割れ性に有効である範囲の

介在物形状を得るためには、

$$1 \leq La / [(S + O) - 0.05(AI + Ca)] \leq 20 \quad \dots \dots (1)$$

であることが必要であり、 $La / [(S + O) - 0.05(AI + Ca)]$ の値が1より小さいと介在物は微細化せず、20をこえると、耐火物を還元して、Laを含有する大型介在物を形成するようになり、ともに、本発明の目的から逸脱する。

また、通常、脱酸剤として使われるミッシュメタルは本発明の目的のためには適していない。ミッシュメタル中にLaとともに存在するCeは大型の介在物を形成するからである。

上述のごとく介在物形状を制御したCr-Ni-Mo-Fe合金において、 H_2S の存在する環境において、150℃以上、200℃未満の温度範囲で応力腐食割れを発生しない成分範囲は、第3図から下記(2)式とすることが必要である。尚、第3図は、第5図の試験片を用い、後述する実施例における第5図の説明と同様の試験を行った結果である。

$$75 \leq Cr + 2Ni + 1.5Mo \leq 152 \quad \dots \dots (2)$$

Mn:

Mn成分にはSiと同様に脱酸作用がある。0.02%未満では脱酸の効果が得られないので、下限値を0.02%とした。この成分は応力腐食割れ性にほとんど影響を及ぼさず、また1.0%超の添加は効果が飽和するので、その上限値を1.0%とした。

P:

粒界に偏析して、熱間加工性ととも、応力腐食割れ性を劣化せしめる。含有量が0.03%以下であれば実用上影響ない。このため、0.03%以下と規定した。

Ni:

H_2S の存在する環境では、Crとともに、不働態を形成する主要元素であり、かつ、オーステナイト形成元素として、 δ -フェライトの形成を抑制する。フェライト形成元素(Cr, Mo)に対応して、 δ -フェライトの形成を抑制するためには、 $Ni + 12 \geq 1.5(Cr + Mo)$ の式から、下限量として24%必要であり、かつ、60%超の添加は、フェライト形成元素が上限の場合でも、 δ -フェライト

さらに上式の範囲内において、微細な δ -フェライトの形成を抑制し、耐応力腐食割れ性の劣化を抑制するためには第4図に示すように

$$1.5(Cr + Mo) - 12 \leq Ni \quad \dots \dots (3)$$

であることが必要である。

次に、本発明における成分限定の理由を以下に示す。

C:

粒界に炭化物を析出することにより、粒界近傍に生成したCr欠乏層が選択的に腐食されること、また、炭化物そのものが腐食されることにより、応力腐食割れの起点を形成する。このため、炭化物の析出温度域に保持されたとき、短時間で析出しない0.03%以下に製造時に低減する。

Si:

Siは脱酸成分として必要な成分である。0.02%未満では脱酸の効果が得られないので、下限値を0.02%とした。その含有量が1.0%を超えて添加しても効果はほぼ飽和するため、その上限値を1.0%とした。

の形成を抑制するためには必要としない。このため24%以上、60%以下とした。

Cr:

不働態皮膜を形成する主要元素で、 H_2S の存在する第3図、第4図の環境では、20%未満では効果を示さない。また、28%を超えて添加しても、第3図の範囲内では効果が飽和し、かつ、 δ -フェライトを生成し、耐応力腐食割れ性を劣化せしめる。このため、下限を20%、上限含有量を28%とした。

Mo:

活性溶解を抑制することにより、応力腐食割れの発生-伝播を抑制する。150℃以上の H_2S 環境では、4.0%未満の添加では効果が小さく、かつ、7.0%以上の添加は、 δ -フェライトを形成して、逆に耐応力腐食割れ性を劣化せしめる。このため、下限を4.0%、上限を7.0%未満とした。

Al, Ca:

脱酸剤として添加される。従って、脱酸に必要な上限量以上に添加されることはない。AlとCa

は、添加後の成分量が $(Al + Ca) \geq 5 (O + S)$ となるように添加される。Alは0.1%, Caは0.03%を超えて添加されると、耐応力腐食割れ性を劣化せしめる。このため、Al, Caの上限は、それぞれ、0.1%, 0.03%とした。

La:

鋼中の介在物を微細化する。しかし、O, S含有量が高い場合は有効でない。従って、Al, Ca、またはこれらの複合により、または他の手段により、溶融合金を $(Al + Ca) \geq 5 (O + S)$ となるように、脱酸-脱硫し、かつ、脱酸生成物としてのスラグと接触しないようにLaを添加することが必要である。Laによる介在物の細粒化効果は、第(1)式の範囲で有効であり、第(1)式の制限にかかわらず、Laが0.07%を超えると飽和する。また、Laの添加は耐孔食性を向上する効果もある。耐孔食性に対する効果は、 $\approx 0.1\%$ で飽和する。以上の理由から、上限を0.1%とした。

さらに、Laの作用は、Mgでも代替することが可能であるが、その効果は、Laにくらべると小さ

し、その効果は、それぞれ、0.15%を超えると飽和する。また、0.2%を超えると、耐応力腐食割れ性を劣化せしめる。このため、それぞれの上限を0.15%とした。

本発明合金が、油井・ガス井環境において、油井管として使用される場合には、強度を付与することが要求される。通常、強度を付与する方法として、加工硬化、析出硬化、固溶硬化等の方法が用いられる。これらのうち、析出硬化は微細析出物を析出させて強度を付与する方法であるが、微細な析出物を均一に析出させることは難しく、巨大析出物が形成されると、さきに述べた介在物と同様に応力腐食割れの起点となる。このため、本発明においては、析出硬化は用いないこととした。次に、固溶硬化は本発明のごとき、高合金の場合は、添加合金量に対して効果が小さく、従って、強化法として採用しがたい。

以上のことから、本発明は加工硬化により、強度を付与することとした。過大な加工硬化により、耐応力腐食割れ性は劣化するが、30%までの

い。

S:

Sは硫化物系介在物を生成して腐食や応力腐食割れの起点となるので、0.01%以下とすることが必要である。

O:

Oは酸化物系介在物を生成して応力腐食割れの起点となるため、0.01%以下に低減せしめることが必要である。

以上は本発明の基本成分であるが、この他に必要に応じて以下の元素をも含有することができる。

Cu:

隙間腐食の発生を抑制する効果がある。しかし、その効果は、2%を超えると飽和する。このため、2%以下の範囲内において、選択的に添加される。

Sn, Sb:

これらの1種または2種を添加することにより、隙間腐食の発生を抑制する効果がある。しか

冷間加工によっては耐応力腐食割れ性は変化しないので、本発明では強度付加のため、最終熱処理終了後に30%以下の冷間加工を行なう。

つぎに、この発明の合金を実施例により比較例および従来例と対比しながら説明する。

(実施例)

それぞれ第1表に示される成分組成をもった合金を下記の工程によって製造し、本発明合金材1~10、比較合金材1~4、および従来合金材1~3を得た。従来合金材1はIncolloy 825に、従来合金材2はDIN 1.4462に、従来合金材3はJIS-SUS 316 Cにそれぞれ相当する組成をもつものである。

[工程]

溶 解: 電気炉で成分調整と溶解を行なう。

↓

精 錬: AOD 炉により脱酸、脱硫と成分調整を行なう。

↓

出 鋼: 取鋼においてLaの添加を行なう。

↓

造 塊：2～4 ton の鋼塊とする。

↓
鍛 造：次工程に必要な形状を有するピレットに鍛造加工する。

↓
造 管：熱押し造管法により素管とする。

↓
焼 鈍：1050～1110℃の温度域で固溶化焼鈍する。焼鈍終了後、酸洗等により表面仕上を行なう。

↓
冷間加工：冷索により、所定の設定強度レベルに合せて、30% 以下の肉厚減少加工を行なう。

ついで、この結果から得られた本発明合金材 1～10、比較合金材 1～4、および従来合金材 1～3 より試験片をそれぞれ切出し、第 5 図に正面図で示されるような試験片に 0.2% 耐力の 1.2 倍の力を付加し、この状態の試験片に対して 50 気圧 $H_2S - 5\% NaCl$ 溶液 (pH = 3、温度 200℃) 中に 330 時間浸漬の応力腐食割れ試験を行い、試験後における応力腐食割れの有無を調査した。

第 5 図において 2 は 4 点支持曲げ治具の本体、3 は試験片 1 に曲げをおこさせるための押込みネジ、4 は試験片 1 を支持しかつ押込みネジ 3 による力を試験片 1 にかけるための支持棒であって、押込みネジ 3 を押込んで試験片 1 に曲げ変形を生じせしめ、これにより生じた引張応力を試験片 1 に与えたまま試験片 1 及び 4 点支持曲げ治具を試験環境中にさらすことによって、試験片 1 の当該試験環境中における応力腐食割れ抵抗を判定するものである。

さらに、第 6 図に正面図で示されるような試験片 1 および 1a を重ねて隙間を形成せしめ、最外側位置で $2 kg/mm^2$ の引張応力を付加し、この状態の試験片に対して 50 気圧 $H_2S - 5\% NaCl$ 溶液 (pH = 3、温度 200℃) 中に 120 時間浸漬の隙間腐食割れ試験を行い、試験後における隙間腐食の有無を調査した。なお第 1 表において○印はいずれも発生のないものを示し、△印は微小腐食発生、×印は割れ発生、隙間腐食発生のあったものを示す。

第 1 表

合金種類		成 分														成 分 指 標 (注1)				耐食性評価結果		
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Ca	La	O	Sn	Sb	A	B	C	D	応力腐食割れ	隙間腐食
本発明合金材	1	0.018	0.28	0.27	0.018	0.002	20.5	26.1	4.9	—	0.05	0.005	0.02	0.002	—	—	80.1	12.0	13.8	16.0	○	○
	2	0.019	0.21	0.31	0.021	0.002	26.3	36.2	5.7	—	0.04	0.006	0.03	0.003	—	—	107.7	11.8	9.2	11.1	○	○
	3	0.020	0.25	0.30	0.022	0.003	24.8	39.4	5.3	—	0.05	0.007	0.03	0.003	—	—	111.6	5.75	9.5	9.5	○	△
	4	0.017	0.20	0.31	0.024	0.002	22.7	29.3	4.2	—	0.04	0.007	0.04	0.003	—	—	87.6	11.1	9.4	15.1	○	△
	5	0.019	0.21	0.29	0.021	0.003	27.9	45.5	6.8	—	0.03	0.006	0.04	0.003	—	—	129.1	6.55	6.0	9.5	○	△
比較合金材	6	0.015	0.22	0.33	0.018	0.003	20.2	24.5	4.1	1.4	0.03	0.006	0.04	0.003	—	—	75.4	11.9	7.2	9.5	○	○
	7	0.017	0.24	0.34	0.021	0.002	24.2	48.7	6.2	—	0.04	0.007	0.03	0.003	—	—	120.3	-2.8	9.4	11.3	○	△
	8	0.016	0.25	0.31	0.024	0.003	27.5	52.7	6.7	—	0.05	0.007	0.05	0.003	0.12	—	143.0	-1.4	9.5	15.8	○	○
	9	0.015	0.27	0.30	0.022	0.002	22.7	56.2	5.9	—	0.04	0.006	0.02	0.003	—	0.13	144.0	-13.3	9.2	6.3	○	○
	10	0.018	0.23	0.29	0.021	0.002	23.1	59.6	6.4	1.3	0.05	0.005	0.01	0.004	0.11	0.09	151.9	-15.4	9.2	3.1	○	○
従来合金材	1	0.040	0.24	0.31	0.022	0.005	26.2	21.3	3.2	—	—	—	—	0.008	—	—	73.6	22.8	3.1	0	×	△
	2	0.021	0.22	0.31	0.021	0.007	18.5	21.2	2.3	—	—	—	—	0.008	—	—	64.4	10.0	1.3	0	×	×
	3	0.020	0.21	0.29	0.020	0.004	22.5	22.5	2.9	—	—	0.09	—	0.006	—	0.31	71.9	15.6	10.0	0	×	△
	4	0.022	0.24	0.28	0.021	0.005	26.6	20.8	3.3	—	—	—	0.03	0.005	—	—	73.2	24.1	3.0	3.5	×	△
従来合金材	1	0.027	0.35	0.80	0.020	0.002	22.3	40.5	3.1	2.1	—	—	—	0.004	—	—	108	-2	13.3	0	×	△
	2	0.011	0.55	1.20	0.017	0.002	22.3	4.9	2.8	—	—	—	—	0.005	N : 0.13	36.3	32.8	4.3	0	×	×	
	3	0.025	0.40	1.60	0.029	0.008	17.2	12.7	2.1	0.2	—	—	—	0.004	—	—	45.8	16.3	1.7	0	×	×

○：割れ、腐食なし、△：微小腐食発生、×：割れ、腐食発生

(注1) 成分指標の内容

$$A = Cr + 2Ni + 1.5 Mo$$

$$B = 1.5(Cr + Mo) - Ni$$

$$C = \frac{Al + Ca}{O + S}$$

$$D = \frac{La}{O + S - 0.05(Al + Ca)}$$

第1表に示される結果から、比較合金材1～4は耐応力腐食割れ性および耐隙間腐食性のうち少なくともいずれかの性質が劣ったものであるのに対して、本発明合金材1～10は、いずれも耐応力腐食割れ性および耐隙間腐食性の全てにすぐれており、しかも、従来合金材1～3と比較しても一段とすぐれた特性を有することが明らかである。

(発明の効果)

上述のように、この本発明の合金は、すぐれた耐応力腐食割れ性とすぐれた耐隙間腐食性を有しているので、これらの特性が要求される苛酷な環境中での石油および天然ガス採掘用鋼管材料としてきわめてすぐれた性能を発揮するのである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は合金の応力腐食割れ性に関し、介在物の粒径と負荷応力/降伏応力の関係を示した図、第2図は介在物の粒径と $La(\%) / [S(\%) + O(\%) - 0.05(Al(\%) + Ca(\%))]$ との関係を示した図、第3図は合金の耐応力腐食割れ性に関し、Ni含有量と $Cr(\%) + 2Ni(\%) + 1.5Mo(\%)$ との関係を示し

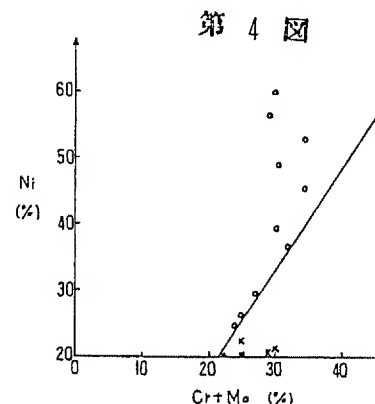
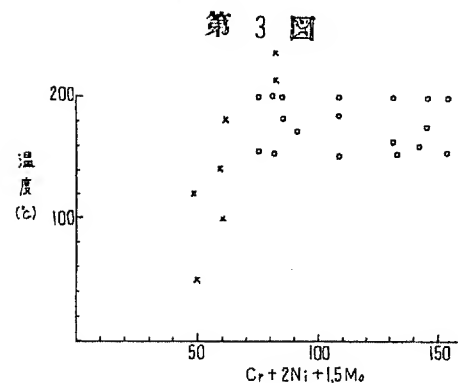
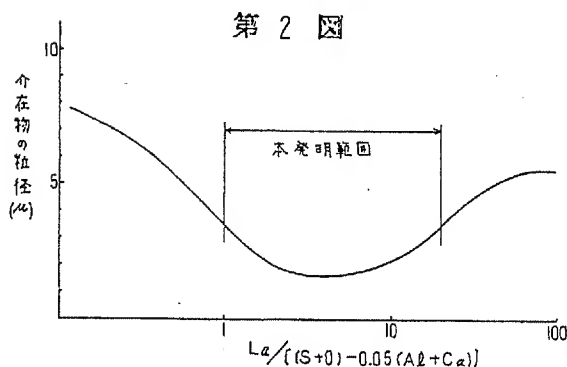
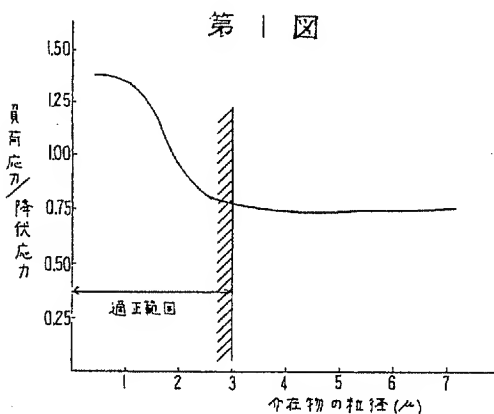
た図、第4図は応力腐食割れ発生とNi含有量及び $Cr(\%) + Mo(\%)$ との関係を示した図、第5図および第6図はそれぞれ応力腐食割れ試験および、隙間腐食試験の態様を示す正面図である。

1、1a…試験片、2…4点支持曲げ治具本体、3…押込みネジ、4…支持棒。

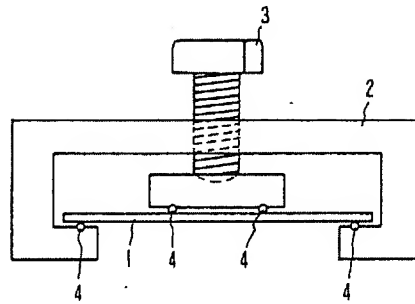
特許出願人 代理人

弁理士 矢 野 知 之

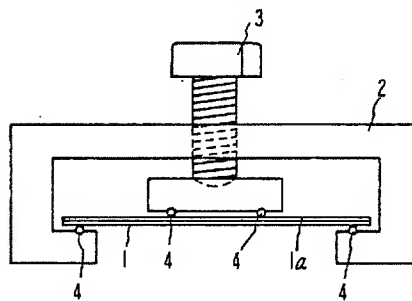
(ほか1名)



第 5 図



第 6 図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

C 22 C 38/00

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

Z-6813-4K

⑫発 明 者 坂 本 俊 治 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社八幡製鐵所内
⑬発 明 者 佐 藤 栄 次 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第1技術研究所内